

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

POWERED BY **Dialog**

**Antistatic photographic material - contg. conductive layer contg. metal oxide particles dispersed in binder**  
**Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD**

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 56143431	A	19811109	JP 8047664	A	19800411	198151	B
JP 89020733	B	19890418				198919	

**Priority Applications (Number Kind Date):** JP 8047664 A ( 19800411)

**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 56143431	A		8		

**Abstract:**

JP 56143431 A

Photographic material contains at least (A) a conductive layer in which at least one kind of microparticles of crystalline metal oxide, ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, BaO or MoO<sub>3</sub> or their composite oxides are dispersed in binder. The oxide is pref. ZnO, TiO<sub>2</sub> or SnO<sub>2</sub>. The composite oxides contain 0.01-30, (0.1-10) mol.% of another atom. The particle size of the oxide is below 0.5 microns, and the amt. of (a) is 0.05-20 (0.1-10) g/sq.m. in the photographic material and 5-95% in (A). The binders are, e.g., gelatin, carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, etc. The conductive microparticles are prepd., e.g. by sintering microparticles of metal oxide and heat-treating the particles in the presence of different kind of atom which improves conductivity.

The photographic material has excellent antistatic properties even at low-humidity without damaging the photographic characteristics.

Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 3233392

102(b)

1-4, 7-11, -15, 17-22

below 500nm

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL WITH IMPROVED ANTISTATIC PROPERTY**

Patent Number: JP56143431  
Publication date: 1981-11-09  
Inventor(s): TAKIMOTO MASAOKI; others: 02  
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP56143431  
Application Number: JP19800047664 19800411  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03C1/82; C09K3/16  
EC Classification:  
Equivalents: JP1020733B, JP1624950C

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To effectively prevent a silver halide photographic sensitive material to be electrically charged even at low humidity without deteriorating the sensitivity by forming an electrically conductive layer containing fine particles of  $\geq 1$  of specified nine kinds of crystalline metallic oxides or their composite oxide dispersed in a binder.

**CONSTITUTION:** Electrically conductive particles of  $\leq 10 \mu$  particle size are used as an antistatic agent. The particles are composed of  $\geq 1$  kinds of crystalline oxides selected from ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, BaO and MoO<sub>3</sub> and 0.01-30mol% donor forming different metal such as Al or In to ZnO. One or more electrically conductive layers each containing said antistatic agent dispersed in a binder such as gelatin are formed. The amount of the agent used is 0.05-20g/m<sup>2</sup> of a sensitive material, and the content in the layer 5-95vol%. The agent may be added to a silver halide emulsion layer. Thus, sufficient antistatic properties are provided even at low humidity without exerting unfavorable influence on the sensitivity, etc. and increasing fog while maintaining high light beam transmittance.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁 (JP)                      ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A)                      昭56—143431

⑬ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和56年(1981)11月9日
G 03 C 1/82		7124—2H	
C 09 K 3/16	1 0 1	7229—4H	発明の数 1 審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 帯電防止性の改良された写真感光材料		朝霞市大字溝沼105番地富士写真フィルム株式会社内
⑯ 特 願	昭55—47664	⑰ 発 明 者 村田正孝
⑱ 出 願	昭55(1980)4月11日	朝霞市大字溝沼105番地富士写真フィルム株式会社内
⑲ 発 明 者	滝本雅章	⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社
	朝霞市大字溝沼105番地富士写真フィルム株式会社内	南足柄市中沼210番地
㉑ 発 明 者	斉田隆	㉒ 代 理 人 弁理士 深沢敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 帯電防止性の改良された写真感光材料

2. 特許請求の範囲

$ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $BaO$ ,  $MoO_3$  の中から選ばれた少なくとも一種の結晶性金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物微粒子をバインダー中に分散した導電層をハロゲン化銀写真感光材料中に少なくとも一層設けたことを特徴とする帯電防止性の改良された写真感光材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は帯電防止性を改良したハロゲン化銀写真感光材料に関するものであり、特に写真特性に悪影響を与えることなく帯電防止性を改良した写真感光材料に関するものである。

写真感光材料は一般に電気絶縁性を有する支持体および写真層から成つていので写真感光材料の製造工程中ならびに使用時に同種または異種物質の表面との間の接触摩擦または剝離をうけるこ

とによつて静電電荷が蓄積されることが多い。この蓄積された静電電荷は多くの障害を引起すが、最も重大な障害は現像処理前に蓄積された静電電荷が放電することによつて感光性乳剤層が感光し写真フィルムを現像処理した際に点状スポット又は樹枝状や羽毛状の疵斑を生ずることである。これがいわゆるスタチックマークと呼ばれているもので写真フィルムの商品価値を著しく損ね場合によつては全く失なわしめる。例えば医療用又は工業用X—レイフィルム等に現われた場合には非常に危険な判断につながることは容易に認識されるであろう。この現象は現像してみても初めて明らかになるもので非常に厄介な問題の一つである。またこれらの蓄積された静電電荷はフィルム表面へ塵埃が付着したり、塗布が均一に行なえないなどの第2次的な故障を誘起せしめる原因にもなる。

かかる静電電荷は前述したように写真感光材料の製造および使用時にしばしば蓄積されるのであるが例えば製造工程に於ては写真フィルムとローラーとの接触摩擦あるいは写真フィルムの巻取り、

巻戻し工程中での支持体面と乳剤面の分離等によつて発生する。また仕上り製品に於ては写真フィルムを巻取り切換えを行なつた場合のベース面と乳剤面との分離によつて、またはX-レイフィルムの自動撮影機中での機械部分あるいは蛍光増感紙との間の接触分離等が原因となつて発生する。その他包装材料との接触などでも発生する。かかる静電電荷の蓄積によつて誘起される写真感光材料のスタチックマークは写真感光材料の感度の上昇および処理速度の増加によつて顕著となる。特に最近においては、写真感光材料の高感度化および高速塗布、高速撮影、高速自動処理化等の苛酷な取り扱いを受ける機会が多くなつたことによつて一層スタチックマークの発生が出易くなつてゐる。

これらの静電気による障害をなくすのに最も良い方法は物質の電気伝導性を上げて蓄積電荷が放電する前に静電電荷を短時間に逸散せしめるようにすることである。

したがつて、従来から写真感光材料の支持体や

は帯電防止に全く役に立たないばかりでなく、写真性にも悪影響を及ぼす場合がある。そして更に重要な事には、これら多くの物質はその導電性に湿度依存性があり、低湿度下では導電層としての機能を失なうという大きな欠点があつた。

又、特公昭35-6616号には酸化第二錫を帯電防止処理剤として用いる技術について記載されているが、かかる技術は無定形の酸化第二錫コロイドを用いるものであつて、その導電性に湿度依存性があり、低湿度下では導電層としての機能を失なう材料であつて本質的には前述の種々の物質とは何ら変わるものではない。

一方、例えば米国特許第3,062,700号、特開昭52-113224号及び同55-12927号等において、電子写真感光体あるいは静電記録体の導電性支持体用導電性素材としてその導電性が湿度にほとんど依存しない結晶性の酸化亜鉛、酸化第二錫及び酸化インジウム等の金属酸化物を用いる事が知られている。しかしながら、これら結晶性の金属酸化物粒子をハロゲン化銀乳

特開昭56-143431(2)

各種塗布表面層の導電性を向上させる方法が考えられ種々の吸湿性物質や水溶性無機塩、ある種の界面活性剤、ポリマー等の利用が試みられてきた。例えば米国特許第2,882,157号、同2,972,535号、同3,062,785号、同3,262,807号、同3,514,291号、同3,615,531号、3,753,716号、3,938,999号等に記載されているようなポリマー、例えば、米国特許第2,982,651号、同3,428,456号、同3,457,076号、同3,454,625号、同3,552,972号、同3,655,387号等に記載されているような界面活性剤及び例えば米国特許第3,525,621号に記載されているようなコロイダルシリカ等が知られている。

しかしながらこれら多くの物質はフィルム支持体の種類や写真組成物の違いによつて特異性を示し、ある特定のフィルム支持体および写真乳剤やその他の写真構成要素には良い結果を与えるが他の異なつたフィルム支持体および写真構成要素で

剤の帯電防止剤として用いる事は全く知られておらず、更にこれらの導電性素材がハロゲン化銀感光乳剤層とどの様な相互作用を持つかは全く予想のつかないものであつた。ちなみに米国特許第3,245,833号に記載されている導電性素材としてハロゲン化銀、ハロゲン化銅が用いられているが、これらの導電性素材は米国特許第3,428,451号に示すようにハロゲン化銀乳剤層との間で相互作用を有し写真性に悪影響があることが明示されているのである。

本発明の第1の目的は帯電防止された写真感光材料を提供することである。

本発明の第2の目的は低湿度時においても帯電防止性の優れた写真感光材料を提供することである。

本発明の第3の目的は写真特性を損うことなく写真感光材料の帯電防止を行う有効な方法を提供することである。

本発明のこれらの目的は、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $BaO$ 、 $MoO_3$ の中から選ばれた少な



くとも、種の結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物微粒子をバインダー中に分散した導電層をハロゲン化銀写真感光材料中に少なくとも1層設けたことを特徴とする帯電防止性の改良された写真感光材料によつて達成される。

本発明に用いられる導電性粒子として好ましいのは結晶性の金属酸化物粒子であるが、酸素欠陥を含むもの及び用いられる金属酸化物に対してドナーを形成する異種原子を少量含むもの等は一般的に言つて導電性が高いので特に好ましく、特に後者はハロゲン化銀乳剤にカブリを与えないので特に好ましい。金属酸化物の例としては $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MoO}_3$ 等、あるいはこれらの複合酸化物が良く、特に $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 及び $\text{SnO}_2$ が好ましい。異種原子を含む例としては、例えば $\text{ZnO}$ に対しては $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 等の添加、 $\text{SnO}_2$ に対しては $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$ 、ハロゲン元素等の添加、また $\text{TiO}_2$ に対しては $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 等の添加が効果的である。これら異種原子の添加

が起る可能性があるので条件を選ぶ必要がある。また、熱処理は還元雰囲気で行う方が良い場合がある。第2の方法は最も製造経費が少なくて済むと思われるので好ましい。例えば、 $\text{SnO}_2$ の水和物であるβ-スズ酸コロイド(無定形)を焼成炉中に噴霧して $\text{SnO}_2$ 微粒子を得る方法において、β-スズ酸コロイド中に塩化アンチモン、硝酸アンチモン、酸化アンチモンの水和物等を共存させておくことと導電性 $\text{SnO}_2$ 微粒子を得ることができる。また、別の例として $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ を酸化分解して $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ を作製する所開気相法において酸化分解の時に異種原子の塩類を共存させると導電性の $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ を得ることができる。

また金属の有機酸塩を加熱分解して金属酸化物を得る方法において加熱分解の際に異種金属の塩類を共存させる方法もある。

第3の方法の例としては酸素雰囲気中で金属を蒸発させて金属酸化物微粒子を得る真空蒸発法において酸素量を不足気味にしておく方法、あるいは

特開昭56-143431(3)

量は $0.01\text{ mol}\%$ ～ $30\text{ mol}\%$ の範囲が好ましいが、 $0.1\text{ mol}\%$ ～ $10\text{ mol}\%$ であれば特に好ましい。

利用できる粒子サイズは $10\mu$ 以下が好ましいが、 $2\mu$ 以下であると分散後の安定性が良く使用し易い。また光散乱性をできるだけ小さくする為に、 $0.5\mu$ 以下の導電性粒子を利用すると透明感光材料を形成することが可能となり大変好ましい。

本発明に使用される結晶性の金属酸化物から成る導電性微粒子は主として次のような方法により製造される。第1に金属酸化物微粒子を焼成により作製し、導電性を向上させる異種原子の存在下で熱処理をする方法、第2に焼成により金属酸化物微粒子を製造するときに導電性を向上させる為の異種原子を共存させる方法、第3に焼成により金属微粒子を製造する際に雰囲気中の酸素濃度を下げて酸素欠陥を導入する方法等が容易である。

第4の方法では微粒子表面の導電性を効果的に向上させることができるが、熱処理中に粒子成長

は酸素を十分に供給せずに金属、金属塩類を加熱する方法がある。

本発明による導電層には、従来知られている導電性高分子をそのバインダーの一部または全部として使用できる。これらの化合物は例えば、ポリビニルベンゼンスルホン酸塩類、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、米国特許第4108802号、同4118231号、同4126467号、同4137217号等に記載の四級塩ポリマー類、米国特許第4070189号、US2830767(US Ser NO 816127)等に記載された架橋型ポリマーテックス類等である。

導電性粒子の使用量は写真感光材料1平方メートルあたり $0.05\sim 20g$ が良く、 $0.1\sim 1.0g$ が特に好ましい。

導電性粒子をより効果的に使用して導電層の抵抗を下げる為に、導電層中における導電性粒子の体積含有率は高い方が好ましいが、層としての強度を十分に持たせる為に最低5%程度のバインダ

ーを含ませることが良く、導電性粒子の体積含有率は5〜75%の範囲が望ましい。

しかし上記の範囲は使用する写真フィルムベースの種類、写真、組成物、形態又は塗布方式によつて異なることは勿論である。

本発明の写真感光材料の支持体として使用されるものは例えばセルロースナイトレートフィルム、セルロースアセートフィルム、セルロースアセートブチレートフィルム、セルロースアセートプロピオネートフィルム、ポリステレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルムその他これらの積層物、等がある。更に詳細にはバライタ又はα-オレフィンポリマー特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマー等炭素原子2〜10個のα-オレフィンのポリマーを塗布またはラミネートした紙、を挙げることが出来る。

これらの支持体は感光材料の使用目的に応じて、透明なものと不透明なものの中から選択をして用いられる。また透明な場合にも無色透明のものだ

この中で最も用いられるのはゼラチンであるがここに言うゼラチンはいわゆる石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンおよび酵素処理ゼラチンを指す。ゼラチンの一部または全部を合成高分子物質で置きかえることができるほか、いわゆるゼラチン誘導体すなわち分子中に含まれる官能基としてのアミノ基、イミノ基、ヒドロキシ基またはカルボキシル基をそれらと反応しうる基を1個持つた試薬で処理、改質したもの、あるいは高分子物質の分子鎖を結合させたグラフトポリマーで置きかえて使用してもよい。

本発明に用いられる写真感光材料のハロゲン化銀乳剤は通常、水溶性銀塩（例えば硝酸銀）溶液と水溶性ハロゲン塩（例えば臭化カリウム）溶液とをゼラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくられる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のほか混合ハロゲン化銀例えば塩臭化銀、沃臭化銀、塩灰臭化銀等を用いることができる。これらのハロゲン化銀粒子は公知、慣用の方法に従つて作られる。勿論いわゆるシング

特開昭56-143431(4)

けでなく染料、顔料を添加して着色透明にすることが可能である。

支持体と写真乳剤層との接着力が不十分なときはそのどちらに対しても接着性を持つ層を下塗り層として設けることが行われている。また接着性を更に良好させるため支持体表面をコロナ放電、紫外線照射、火炎処理等の慣用的に行われている予備処理をしてもよい。

本発明の写真感光材料において各写真構成層はまた次のようなバインダーを含むことができる。例えば親水性コロイドとしてゼラチン、コロイド状アルブミン、カゼインなどの蛋白質；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース化合物；寒天、アルギン酸ソーダ、でんぷん誘導体等の糖誘導体；合成親水性コロイド例えばポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸共重合体、ポリアクリルアミドまたはこれらの誘導体および部分加水分解物等が挙げられる。必要に応じてこれらのコロイドの二つ以上の混合物を使用する。

ルジェット法、ダブルジェット法、コントロールダブルジェット法等を用いて作ることも有用である。これらの写真乳剤はT. H. James及びC. E. K. Mees著、「The Theory of the Photographic Process」第3版、Mac Millan社刊；P. Grafikides 著、「Chemie Photographique」、Paul Montel 社刊等の成書にも記載され一般に用いられているアンモニア法、中性法、酸性法等種々の方法で調製し得る。このようにして調製したハロゲン化銀粒子を化学増感剤（例えばチオ硫酸ナトリウム、N, N, N'-トリメチルチオ尿素、一価金のチオシアナート錯塩、一価金のチオ硫酸錯塩、塩化第一スズ、ヘキサメチレンテトラミン等）の存在下で熱処理をし、粒子を粗大化しないで感度を上昇させることが出来る。

写真乳剤は必要に応じてシアニン、メロシアニン、カルボシアニン等のポリメチン増感色素類の単独あるいは組合せ使用、またはそれらとステリル染料等との組合せ使用によつて分光増感や強色

増感を行なうことができる。

また本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤には感光材料の製造工程、保存中あるいは処理中の膨脹低下やカブリの発生を防ぐために種々の化合物を添加することができる。それらの化合物は4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラサインデン-3-メチル-ベンゾチアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをはじめ多くの複素環化合物、含水銀化合物、メルカプト化合物、金属塩類など極めて多くの化合物が古くから知られている。使用できる化合物の例としてはT. H. James及びJ. E. K. Mees著、「The Theory of the Photographic Process」第3版（1966年）、MacMillan社刊に原文献を挙げて記載されている。

ハロゲン化銀写真乳剤がカラー写真感光材料として用いられる場合にはカプラーをハロゲン化銀乳剤層中に含ませてもよい。この様なカプラーは4当量型のジクトメチレン系イエローカプラー、2当量型のジクトメチレン系イエローカプラー、

より硬化せらる。代表的な例としてはムコロール酸、ホルムアルデヒド、トリメチロールメラミン、グリオキサール、2, 3-ジヒドロキシ-1, 4-ジオキサソ、2, 3-ジヒドロキシ-5-メチル-1, 4-ジオキサソ、サクシンアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物；ジビニルスルホン、メチレンビスマレイミド、1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-5-トリアジン、1, 3, 5-トリビニルスルホン-ヘキサヒドロ-5-トリアジンビス（ビニルスルホンメチル）エーテル、1, 3-ビス（ビニルスルホンメチル）プロパノール-2、ビス（ $\alpha$ -ビニルスルホンアセトアミド）エタンの如き活性ビニル系化合物；2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-5-トリアジン・ナトリウム塩、2, 4-ジクロロ-6-メトキシ-5-トリアジンの如き活性ハロゲン化合物；2, 4, 6-トリエチレンイミノ-5-トリアジンの如きエチレンイミン系化合物；などを挙げる事が出来る。

本発明の写真感成層には界面活性剤を単独また

特開昭56-143431(5)

例えば米国特許第3, 277, 157号、同3, 408, 194号、同3, 551, 155号、特開昭47-26133号、同48-66836号等に記載された化合物；4当量型又は2当量型のピラゾロン系マゼンタカプラーやインダゾロン系マゼンタカプラー例えば米国特許第2, 600, 788号、同3, 214, 437号、同3, 476, 560号、特開昭47-26133号等に記載された化合物； $\alpha$ -ナフトール系シアнкаプラーやフェノール系シアнкаプラー例えば米国特許第2, 474, 293号、同3, 311, 476号、同3, 481, 741号、等に記載された化合物などが用いられる。そのほか米国特許第3, 227, 554号、同3, 253, 924号、同3, 379, 529号、同3, 617, 291号、同3, 770, 436号等に記載された現像抑制剤を放出しうるカプラーも使用することができる。

本発明の写真感光材料におけるハロゲン化銀乳剤層およびその他の親水性コロイド層は各種の有機または無機の硬化剤（単独または組合せて）に

は混合して添加してもよい。それらは塗布助剤として用いられるものであるが、時としてその他の目的、例えば乳化分散、増感その他の写真特性の改良、帯電列調整等のためにも適用される。

これらの界面活性剤はサポニン等の天然界面活性剤、アルキレンオキシド系、グリセリン系、グリシドール系などのノニオン界面活性剤、高級アルキルアミン類、第4級アンモニウム塩類、ピリジンその他の複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン界面活性剤；カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸エステル、リン酸エステル等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸またはリン酸エステル類等の両性界面活性剤である。また同様の目的のためにフツ素系界面活性剤を使用することも可能である。

これら使用しうる界面活性剤化合物例の一部は米国特許第2, 271, 623号、同2, 240, 472号、同2, 288, 226号、同2, 739, 891号、同3, 068, 101号、同3,

158, 484号、同3, 201, 253号、同3, 210, 191号、同3, 294, 540号、同3, 415, 649号、同3, 441, 413号、同3, 442, 654号、同3, 475, 174号、同3, 545, 974号、同3, 666, 478号、同3, 507, 660号、英国特許第1, 198, 450号をはじめ小田良平他者「界面活性剤の合成とその応用（横書店、1964年）およびA. W. ペリイ著「サーフエスアクティブエージェンツ」（インターサイエンスパブリケーションインコーポレーテッド、1958年）、J. D. シスリー「エンサイクロペディア オブ アクティブエージェンツ第2巻」（ケミカルパブリッヅカンパニー、1964年）などの成書に記載されている。

又、本発明に於ては、消性化組成物、例えば米国特許第3, 079, 837号、同第3, 080, 317号、同第3, 545, 970号、同第3, 294, 537号及び日本公開特許第52-129520号に示されるような変性シリコン等を

特開昭56-143431(6)

写真構成層中に含むことができる。

本発明の写真感光材料は写真構成層中に米国特許第3, 411, 911号、同3, 411, 912号、特公昭45-5331号等に記載のポリマーテックスを、又マツト剤としてシリカ、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム、ポリメチルメタクリレート等を含むことができる。

本発明の実施によつて写真感光材料の製造工程中および／あるいは使用時に起るスタチックに起因した故障が改善された。

例えば本発明の実施により写真感光材料の乳剤面とバック面との間の接触、乳剤面と乳剤面との間の接触および写真感光材料が一般によく接触する物質例えばゴム、金属、プラスチック及び増光増感紙等との接触に起因するスタチックマークの発生は著しく減少した。

次に本発明の効用を実施例を挙げて具体的に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1

酸化第二錫（平均粒径1.0μ）100重量部  
三塩化アンチモンの10%

メタノール溶液 10重量部  
メタノール 50重量部

からなる混合物を10分間超音波分散し均一分散液を得た。この分散液を110℃で1時間乾燥後、空气中800℃で1時間焼成し、やや青味がかつた酸化第二錫を得た。比抵抗は1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で錠剤状に成形して測定したところ6n-cmであつた。粒径は、用いた酸化第二錫の平均粒径とほぼ同じであつた。平均粒径0.5μ, 0.2μの酸化第二錫からはそれぞれ比抵抗25n-cm, 200n-cmの同サイズの粒子が得られた。

#### 実施例2

酸化亜鉛 100重量部  
AL(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O の  
10%水溶液 5重量部  
水 100重量部

からなる混合物を10分間超音波照射し均一分散液を得た。この分散液を110℃で1時間乾燥後1×10<sup>-4</sup>Torr 600℃で5分間焼成し比抵抗2×10<sup>2</sup>n-cmの酸化亜鉛を得た。粒径は2μであつた。この粒子をボールミルにより粉砕して平均粒径0.7μの粒子を得た。

#### 実施例3

金属錫100重量部と金属アンチモン1重量部を濃硝酸400重量部と反応させアンチモン酸とβ-スズ酸からなるコロイド状沈殿物を得た。この沈殿物を水1000重量部で3回遠心分離洗浄後、水500重量部に希釈しコロイド分散液を得た。この分散液を800℃に加熱された焼成炉中に噴霧し青味がかつた酸化第二錫粉末を得た。この微粉末は比抵抗3.2n-cm, 粒径0.5μであつた。

#### 実施例4

酸化チタン 100重量部  
五塩化ニオブ10%メタ  
ノール溶液 10重量部

メタノール 100重量部  
からなる混合物を10分間超音波照射し均一分散液を得た。この分散液を110°Cで1時間乾燥後、 $1 \times 10^{-4}$  Torr, 750°Cで5分間焼成し青味がかつた酸化チタン微粉末を得た。この微粉末は比抵抗 $6.2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、粒径 $1 \mu$ であつた。

#### 実施例5

しゅう酸すず10部を電気炉中に入れ200°C/1hrの昇温速度で300°Cまで加熱、2時間300°Cを保持後放冷して取り出した。黒茶色の微粒子(1 $\mu$ 以下)が7.2部得られた。

このものの比抵抗 $\rho_v = 1.8 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ であつた。

同様に1000°Cまで加熱したものは比抵抗 $\rho_v = 3 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ である。

#### 実施例6

しゅう酸すず10部を薄い容器に入れメチレンクロライドをしゅう酸すずがひたる程度、加える。この中にトリブトキシアンチモン( $\text{Sb}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ )

特開昭56-143431(7)

を0.1部を加え、攪拌し、80°Cに温めメチレンクロライドを留去。電気炉で300°C/1hrの昇温速度で800°Cまで加熱し放冷後電気炉より取り出した。やゝ青味がかつた微粒子(1 $\mu$ 以下)が7.17部得られた。

このものの比抵抗 $\rho_v = 1.3 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ であつた。

#### 実施例7

実施例1~6で得られた導電性粒子をポリビニルアルコール(PVA)、ゼラチン中に分散させてポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに塗布して導電層を作製した。PETフィルムは水のぬれを良くする目的で表面をコロナ処理して用いた。その結果を第1表にまとめた。粒子対バインダー比は重量比で5対1とした。

第1表

導電性粒子			バインダー	塗布量	表面抵抗率 <sup>*2</sup>
実施例1-1	$\text{SnO}_2$	1.0 $\mu$	ゼラチン <sup>*1</sup>	8.5g/m <sup>2</sup>	$5 \times 10^7 \Omega$
-2	"	0.5	"	5	$2 \times 10^8$
-3	"	0.2	"	5	$7 \times 10^8$
" 2	$\text{ZnO}$	0.7	"	5	$7 \times 10^8$
" 3	$\text{SnO}_2$	0.5	"	5	$4 \times 10^7$
" 4	$\text{TiO}_2$	1.0	"	7	$4 \times 10^8$
" 5	$\text{SnO}_2$	<1.0	PVA	5	$1 \times 10^8$
" 6	$\text{SnO}_2$	<1.0	"	5	$8 \times 10^7$

\*1 ゼラチン中には分散改良の目的でドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(1g/50gゼラチン)、および硬膜剤として2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-1,3,5-トリアジンソジウム塩(0.4g/100gゼラチン)を含む。

\*2 25°C 25%RHで100Vを印加して測定した。

# 実施例 8

次に示す組成のハロゲン化銀乳剤（高感度ネガ乳剤）80gを多数用意し、これらに実施例1で得られた $\text{SnO}_2$ 粉末（平均粒径 $1.0\mu$ ）をその含有量を変化させて水に分散させた分散物を混入し、 $40^\circ\text{C}$ 、15分間乳剤を溶解し、次に $40^\circ\text{C}$ 、10分間振盪し、しかる後、 $40^\circ\text{C}$ 、5分間静置させて $\text{SnO}_2$ 粉末を含むハロゲン化銀乳剤を作成した。

## 〔ハロゲン化銀乳剤組成〕

バインダー；ゼラチン 9.15g / 乳剤 80g 当り  
ハロゲン化銀組成；AgI 8.5mol% および AgBr 91.5mol%  
Br<sup>-</sup> Excess 20mol%  
銀量； $4.42 \times 10^{-2}\text{mol}$   
ハロゲン化銀粒子の平均粒径； $0.75\mu\text{m}$

## 〔添加剤組成〕

ポリビニルベンゼンスルホン酸カリウム（2%溶液）；2.00 / 乳剤 80g 当り

とした。

その結果、 $\text{SnO}_2$ 粉末とハロゲン化銀粒子との相互作用に基づくカブリの増加は認められなかった。又ハロゲン化銀乳剤の感度の変化も認められなかった。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 森 沢 敏 男

（ほか1名）

特開昭56-143431(B)

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ（1%溶液）；

2.00 / 乳剤 80g 当り

〔 $\text{SnO}_2$ 粉末 / 水分散物の分散条件〕

水34.00中に $\text{SnO}_2$ 粉末をそれぞれ5mg, 20mg, 80mg及び200mg分散した分散物。

上記の含有量で $\text{SnO}_2$ 粉末を含む4種類のハロゲン化銀乳剤をそれぞれ $100\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥塗布銀量が3.2乃至3.3g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、乾燥して $\text{SnO}_2$ 粉末を含むハロゲン化銀写真感光材料を準備した。比較のために同様の方法で $\text{SnO}_2$ 粉末を含まないハロゲン化銀写真感光材料を準備した。

次にこの様にして作成された材料、更にこの材料をドライサーモ（ $50^\circ\text{C}$ 、20%RH以下で7日間）し、ウェットサーモ（ $50^\circ\text{C}$ 、80%RHで7日間）した資料について、それぞれハロゲン化銀乳剤層のカブリ及び感度について調べた。現像液としては、D76現像液（イーストマンコダック社製）を用い、現像条件は $20^\circ\text{C}$ 、8分